

دراسة الظروف المثلى لاستقرار (NiZrO_3) المحضر

بطريقة Sol-gel

زينة اليوسف*، أ.د. إبراهيم أسعد إسماعيل**، د. علي سليمان**

ملخص البحث

أجريت دراسة تجريبية باستخدام تقنيات (DTA, XRD, IR) من أجل تحضير مركب زركونات النيكل (NiZrO_3) بطريقة ال Sol-gel انطلاقاً من أملاح أوكسي كلوريد الزركونيوم المائية ونترات النيكل المائية وذلك بوجود مثبتات مختلفة (حمض الأكزاليك، حمض السيتريك، النشاء، ثنائي ميثيل السيللوز، البكتين) ودرس تأثير كل من العوامل التالية: تأثير نوع المثبتات، تأثير تركيز البكتين، تأثير الزمن على الاستقرار، تأثير درجة الحرارة على الاستقرار وبذلك حددت الشروط المثلى لتشكيل الجلمة واستقرارها.

تفصل بعد ذلك الجلمة المتشكلة بالترشيح وتجفف عند الدرجة (105°C) ثم تسخن عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين ($400-1000^\circ\text{C}$). حلت العينة الناتجة باستخدام تقنية التحليل الحراري التفاضلي (DTA) ومطيافية انعراج الأشعة السينية (XRD) بالإضافة

كلمات مفتاحية: NiZrO_3 ، طريقة Sol-gel، البكتين، استقرار المزيج.

(*) طالبة ماجستير كيمياء لعضوية في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة حمص-سوريا.

(**) أستاذ الكيمياء اللاعضوية في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة حمص-سوريا.

Studying the optimal conditions for the stability of NiZrO₃) (prepared by Sol–gel method

Zeina Loai Al–yousef*, Ibrahem Asaad Ismaeel ,**

Ali Soliman**

Abstract

An experimental study was carried out using (DTA, XRD, IR) the mixed oxide NiZrO₃ was synthesized using Sol-gel method from hydrated nickel nitrate and hydrated zirconyl chloride in the presence of different stabilizer (Oxalic acid, Citric acid, Starch, CMC, Pectin). The stability of the formed compound had been studied extensively by determining the affective conditions (effect of stabilizers type, effect of pectin amount, effect of time on get stability, effect of temperature on get stability) on the preparation process.

The formed compound was separated by filtration, and dried at (105°C), and incinerated at different temperatures (400-1000°C).

The obtained samples were analyzed using (DTA), X-ray diffraction (XRD), and (IR). The obtained results shows:

Mixed oxide NiZrO₃ formed at (820 °C)

Keywords: NiZrO₃, Sol-gel method, Pectin, mixture stability.

*) Master student, Department of chemistry–Faculty of science–Homs–university Homs–Syria.

**) professor of Inorganic chemistry, Department of chemistry–Faculty of science–Homs university–Homs–Syria.

1- مقدمة:

إن التطور التقني المستمر دائماً ما يدفع إلى اصطناع مواد جديدة بخصائص فريدة ومميزة وقابلة للعمل في شروط معينة، ومن بين هذه المواد المواد النانوية، والتي تعد من أكثر المواد التي يتم البحث فيها على نطاق واسع نظراً لأهميتها في العديد من المجالات مثل علم الأحياء، الفيزياء، الكيمياء، مستحضرات التجميل وتصنيع الأدوية [1] كما أنها تتمتع بخصائص فيزيائية هامة في الكهراء الحديدية والمقاومة المغناطيسية [2][3].

من أهم هذه المواد أكاسيد المعادن بما فيها أكسيد النيكل والذي يعد مثلاً بارزاً نظراً لخصائصه الضوئية والمغناطيسية والحفزية، حيث يتم استخدامه في المرشحات الضوئية النشطة والأقطاب الكهربية وأجهزة استشعار الغاز [4] [5]، بالإضافة إلى الموصلية الكهربية العالية لتطبيقات خلايا الوقود [6].

وعلى الرغم من أهمية أكسيد النيكل إلا أنه لا تزال هناك مشاكل في تطبيقه مثل التعطيل عند درجات الحرارة العالية وخاصة في تطبيقات خلايا الوقود، ومن أجل حل هذه المشكلة تم البحث لإيجاد دعائم مثل أكسيد الزركونيوم من أجل تحسين نشاط واستقرار المحفزات المعتمدة على النيكل [7] [8].

يلعب أكسيد الزركونيوم دوراً هاماً في التطبيقات بما في ذلك البصريات والحفز الكيميائي والامتزاز والأقطاب الكهربية وأجهزة الاستشعار، كما أنه يعد من أكثر المواد فعالية لتحسين نشاط واستقرار المحفزات القائمة على النيكل [9] [10].

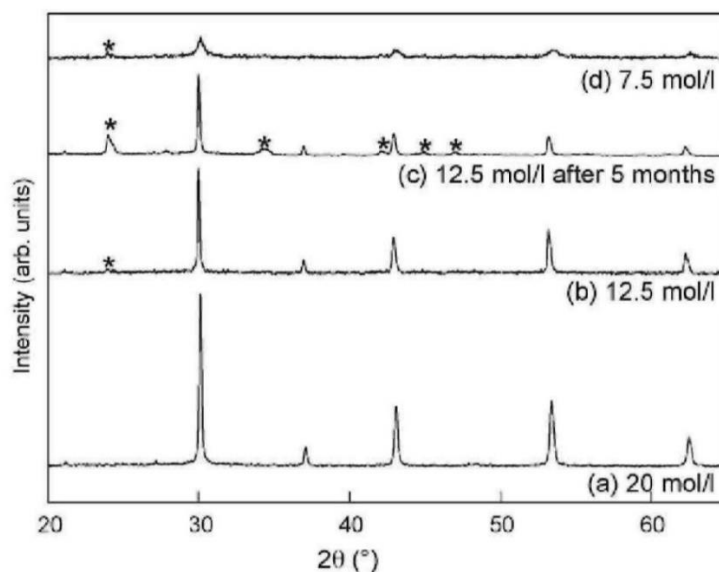
ومن هنا نسلط الضوء على أهمية الأكاسيد المختلطة ودورها البارز في المجال الصناعي والعديد من التطبيقات الأخرى، تتميز الأكاسيد المختلطة عن باقي الأكاسيد بنظام تبلور ثنائي المعدن مما يعطيها

خصائص فريدة عند مقارنتها مع أكاسيد المعادن المفردة، تتعدد أنماط تبلور هذه المركبات فنجد السباينل (Spinel) والبروفسكايت (Perovskite) والشيليت (Schileete) وغيرها من الأنماط المختلفة [11]

ومن بين هذه الأنماط تظهر الزركونات ($MZrO_3$) كواحدة من الأكاسيد المختلطة ذات نمط تبلور البروفسكايت والذي يظهر العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية الفريدة من نوعها بالإضافة إلى النقلة النوعية التي أحدثتها مركبات البيروفسكايت في تكنولوجيا الخلايا الكهروضوئية [12] .

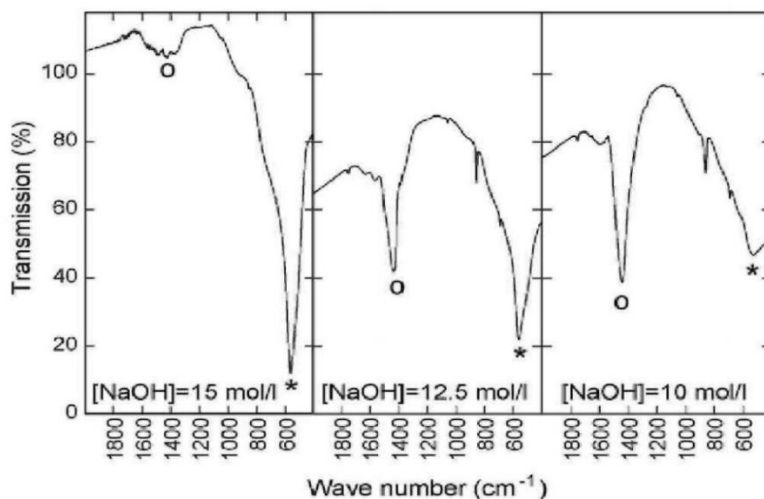
وسنستعرض فيما يلي بعض الدراسات والأبحاث العلمية التي تم فيها اصطناع الجمل الحاوية على أكسيد الزركونيوم وأكسيد أحد المعادن الانتقالية.

- حيث حضر مجموعة من الباحثين مركب $BaZrO_3$ بطريقة الترسيب المشترك انطلاقاً من كلوريد الزركونيوم وكلوريد الباريوم في 50ml من الماء، وإضافة المزيج إلى محلول $NaOH$ مع الحفاظ على درجة حرارة التفاعل 80°C خلال التجربة مع التحريك المستمر، ومن ثم قاموا بغسل الراسب بالماء المقطر وتجفيفه عند 110°C طوال الليل، تم إجراء التجربة عند عدة تراكيز من $NaOH$ (7.5, 10, 12.5, 15, 20 mol/l)، وعدة تراكيز للمواد المتفاعلة $[Ba + Zr]$ (0.2, 0.5, 1 mol/l) وتم توصيف الناتج باستخدام تقنية (XRD) حيث تم الحصول على بيروفسكايت أحادي الطور من $BaZrO_3$ ويبين الشكل التالي المخطط الناتج [13]



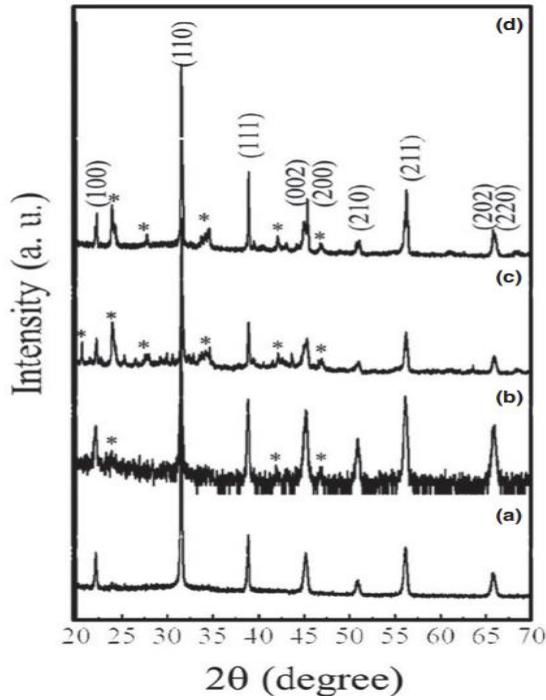
الشكل (1) مخططات (XRD) لمركب $BaZrO_3$ المحضر بطريقة الترسيب المشترك

وتم توصيف الناتج أيضاً باستخدام تقنية (IR) ويبين الشكل التالي المخطط الناتج :



الشكل (2) مخططات (IR) لمركب $BaZrO_3$ المحضر بطريقة الترسيب المشترك

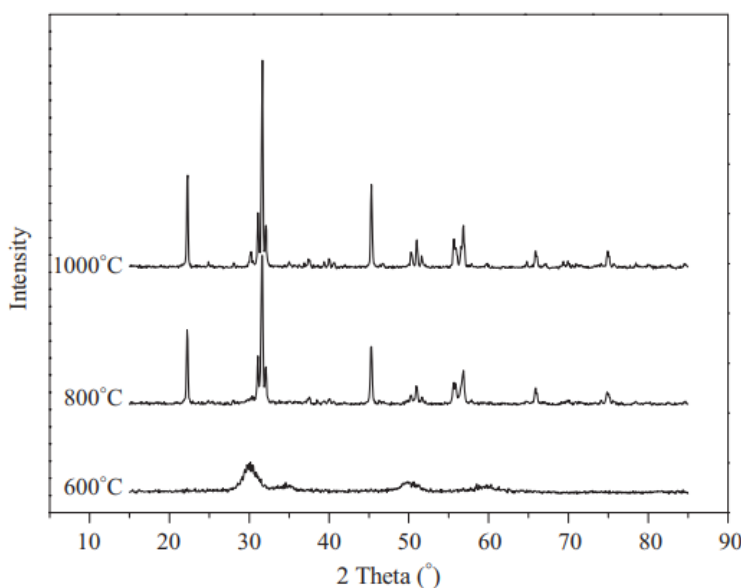
- كما قام مجموعة من الباحثين بتحضير مركب $ZnZrO_3$ بالطريقة الهيدروحرارية انطلاقاً من خلات الزنك ومحلول بروبيوكسيد الزركونيوم بوجود 2-ميتوكسي إيثانول، حيث عولج المزيج بمحلول هيدروكسيد الصوديوم، وكانت النسبة المولية (Zn/Zr) للخليط تتراوح بين (0.1-0.4) ثم نقل المزيج إلى مفاعل مغلق ووضع في الأوتوكلاف عند درجة حرارة (220 °C) لمدة 24h، وتم توصيف الناتج باستخدام تقنية (XRD) حيث يتشكل المركب المطلوب، فعند (a) و (b) يكون الطور البلوري مكعبي، وعند (c) و (d) يكون الطور البلوري رباعي الأضلاع. ويبين الشكل التالي المخطط الناتج [14]



الشكل (3) مخططات (XRD) لمركب $ZnZrO_3$ المحضر بالطريقة الهيدروحرارية

(a) $Zn/Zr = 1.0$, (b) $Zn/Zr = 2.0$, (c) $Zn/Zr = 3.0$, and (d) $Zn/Zr = 4.0$.

- و حضر المركب ($CaZrO_3$) بطريقة (Sol-gel) انطلاقاً من كربونات الكالسيوم ونترات الزركونيوم المائية حيث تم إذابتها في حمض الآزوت مع إضافة كمية معينة من حمض السيتريك و EDTA، و خلط المحلول بوجود الأمونيا، ثم سخن المحلول الناتج عند درجة الحرارة ($90^\circ C$) لمدة 5h وفي هذه المرحلة تشكل الجل، ثم جفف عند درجة الحرارة ($300^\circ C$) ثم طحنه وتكليسّه عند درجات حرارة مختلفة ($600-1000^\circ C$). تم توصيف الناتج باستخدام تقنية (XRD)، عند ($800^\circ C$) يظهر الطور البلوري للمركب المدروس، وهو ينتمي إلى البنية المعينية القائمة، ويبين الشكل التالي المخطط الناتج [15]



الشكل (4) مخططات (XRD) لمركب $CaZrO_3$ المحضر بطريقة (Sol-gel)

2- أهمية وهدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى تحضير $NiZrO_3$ بطريقة Sol-gel ودراسة العوامل المؤثرة على استقرارية الأكاسيد (نوع المثبت، تركيز المثبت، الزمن، درجة الحرارة)، وتكمن أهمية البحث في تحضير $NiZrO_3$ لما لها أهمية كبيرة في الصناعات التقنية الحديثة، فضلاً عن اتباع طريقة Sol-gel نظراً لإمكانية الحصول من خلالها على مردود عالي وبنى بلورية منتظمة وأكثر تجانساً.

3- الجزء العملي:

3-1- الأجهزة المستخدمة:

- جهاز التحليل الحراري التفاضلي Differential Thermal Analysis وهو من نوع Shimadzu – هيئة الطاقة الذرية- دمشق.
- جهاز انعراج الأشعة السينية للمساحيق X-Ray Powder Diffractometer من طراز Philips-PW-1840.
- جهاز طيف ماتحت الأحمر IR-spectrometer من شركة Jascoo – جامعة حمص.
- ميزان الكتروني بدقة 0.0001gr.
- أدوات زجاجية مختلفة.
- هاون عقيق لطحن العينات للحصول على مسحوق ناعم قدر الإمكان.
- بوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية.
- سخان مع حساس لتثبيت درجة الحرارة من شركة (yellow).

- مجفف لتجفيف العينات من إنتاج شركة (memmert).

- مرمدة لحرق العينات من شركة (Carbolite) تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى 1100°C .

3-2- المواد المستخدمة:

- أوكسي كلوريد الزركونيوم $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ من إنتاج شركة (Riedel deHaen) بنقاوة (99.5%).
- نترات النيكل الثنائي $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ من إنتاج شركة (Riedel deHaen) بنقاوة (99 %).
- هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH من إنتاج شركة (Riedel deHaen) بنقاوة (25%).
- البكتين من إنتاج شركة (BDH) نقاوة (99.5 %).
- كربوكسي ميثيل السيللوز (CMC) من إنتاج شركة (ChemLab) نقاوة (99.5%).
- حمض السيتريك ($C_6H_8O_7$) من إنتاج شركة (ChemLab) نقاوة (99.9%).

- حمض الأكزاليك (CO₂H)₂ من إنتاج شركة (ChemLab) نقاوة (99.5%).
- النشاء (نشاء الذرة).
- ماء مقطر.

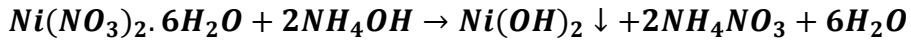
3-3 طريقة العمل:

– تم تحضير المركب باستخدام طريقة الـ (Sol-gel) و التي تتضمن عدة مراحل تشمل حلمهة مركبات المعادن المستخدمة لتشكيل (الـ Sol)، تكثيف وبلورة المركبات المحلمهة (تشكيل الـ Gel)، نمو الجل، التجفيف و الحرق، و من ميزات هذه الطريقة الحصول على بلورات متجانسة تماماً، ويعزى هذا التجانس إلى مرحلة نمو الجل، بالإضافة إلى إمكانية التحضير عند درجات حرارة منخفضة.

تحضير الجملة: (Ni(OH)₂, ZrO(OH)₂)

تحضير هيدروكسيد النيكل Ni(OH)₂ :

تم تحضير هيدروكسيد النيكل من تفاعل هيدروكسيد الأمونيوم مع محلول نترات النيكل بنسبة مولية (1:2) وفقاً للمعادلة الآتية:

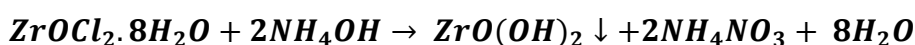


حيث تم تحضير محلول نترات النيكل بكمية قدرها (0.015 mol) وتكافئ (4.395 g) وإتمام الحجم إلى (100ml) بإضافة الماء المقطر، وكذلك محلول هيدروكسيد الأمونيوم بكمية قدرها (0.015 mol) وتكافئ (2.24 ml) وإتمام الحجم إلى (100ml) من الماء المقطر. ثم مزج المحلولين معاً بواسطة

محرك مغناطيسي وبدرجة حرارة الغرفة فتشكل راسب أخضر من هيدروكسيد النيكل استمرت عملية التحريك حوالي النصف ساعة، وتم فصل الراسب بالترشيح ومن ثم غسل أكثر من مرة بالماء المقطر.

تحضير أوكسي هيدروكسيد الزركونيوم $ZrO(OH)_2$:

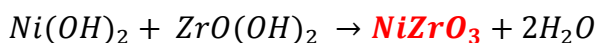
تم تحضير أوكسي هيدروكسيد الزركونيوم من تفاعل هيدروكسيد الأمونيوم مع محلول أوكسي كلوريد الزركونيوم بنسبة مولية (1:2) وفقاً للمعادلة الآتية :



حيث تم تحضير محلول أوكسي كلوريد الزركونيوم بكمية قدرها (0.015 mol) وتكافئ (4.882 g) وإتمام الحجم إلى (100ml) بإضافة الماء المقطر، وكذلك محلول هيدروكسيد الأمونيوم بكمية قدرها (0.015mol) وتكافئ (2.24 ml) وإتمام الحجم إلى (100ml) من الماء المقطر. ثم مزج المحلولين معاً بواسطة محرك مغناطيسي وبدرجة حرارة الغرفة فتشكل راسب أبيض من هيدروكسيد الزركونيوم استمرت عملية التحريك حوالي النصف ساعة، وتم فصل الراسب بالترشيح ومن ثم غسل أكثر من مرة بالماء المقطر وذلك للتخلص من أيونات الكلور العالقة حيث تم التأكد من اختفاء أيونات الكلور من خلال فحص الرشاحة بنترات الفضة.

مزج الهيدروكسيدات المحضرة:

تم مزج الهيدروكسيدات المحضرة وفق النسبة المولية (1:1) (هيدروكسيد النيكل:أوكسي هيدروكسيد الزركونيوم) على التوالي، وهي النسبة التي تتشكل وفقاً لتركيبات النيكل ($NiZrO_3$) بناءً على المعادلة الكيميائية التالية:



تم تحريك المزيج جيداً لمدة 15 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة حتى تم الحصول على مزيج متجانس في الجملة. بعد ذلك قسمنا الناتج لخمس أقسام لدراسة تأثير نوع المثبت على الجملة و

اختيار المثبت المناسب لاستقرار أفضل و دراسة تأثير تركيز المثبت على استقرار الجملة وفقاً للاختبارات التالية.

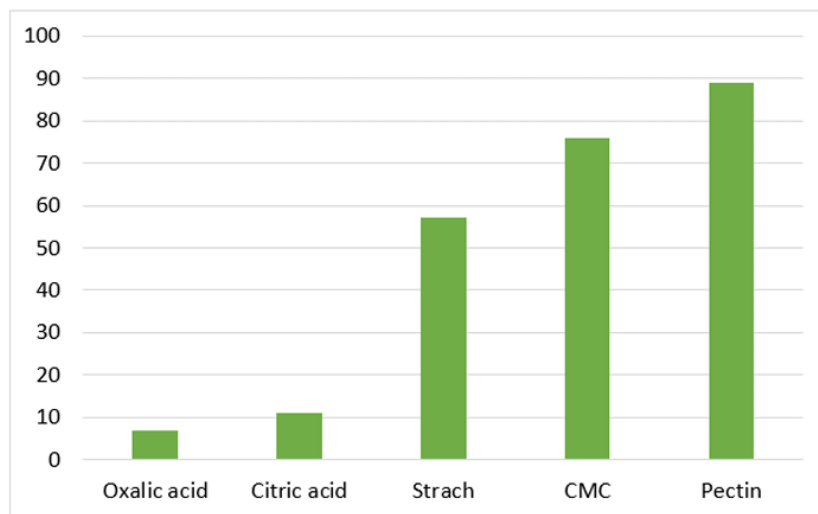
1-3-3 دراسة تأثير نوع المثبت على الجملة (Ni(OH)₂, ZrO(OH)₂) :

لدراسة تأثير نوع المثبت على الجملة تم اختيار مجموعة من المركبات العضوية (حمض الأكزاليك، حمض السيتريك، النشاء، CMC، البكتين) حيث قسم المزيج المحضر سابقاً لخمسة أقسام متساوية في خمسة سلندرات سعة (100ml) وبحجم (50ml) من المزيج لكل سلندر، وحضرت محاليل لهذه المثبتات بأخذ (0.01g) من كل مثبت بعد حساب الأوزان الموافقة وحلها في (50ml) من الماء المقطر، وتمت إضافتها لكل سلندر مع المزج جيداً ومراقبة الكمية المستقرة لكل منها خلال أربعة أيام. والآن سوف نوضح في الجدول (1) تأثير المثبتات على استقرارية الجملة خلال (15min).

الجدول (1) يبين أنواع المثبتات و تأثير كل منها على استقرارية الجملة

المثبتات	حمض الأكزاليك	حمض السيتريك	النشاء	CMC	البكتين
حجم الاستقرار (ml)	12	16	58	76	89

ويتم تمثيل النتائج وفقاً للرسم البياني الآتي:



الشكل (5) العلاقة بين حجم الاستقرار و نوع المثبت المستخدم

-لاحظنا من خلال الجدول السابق أن المثبت الأفضل المستخدم لاستقرار وثبات الجملة والذي يعمل على تبعثر جيد وواضح للجسيمات داخل المحلول هو البكتين، لذلك تم اختياره كمثبت للجملة المدروسة في بحثنا.



الشكل (6) صورة توضح حجم استقرار المزيج بوجود مثبت البكتين خلال (15min)

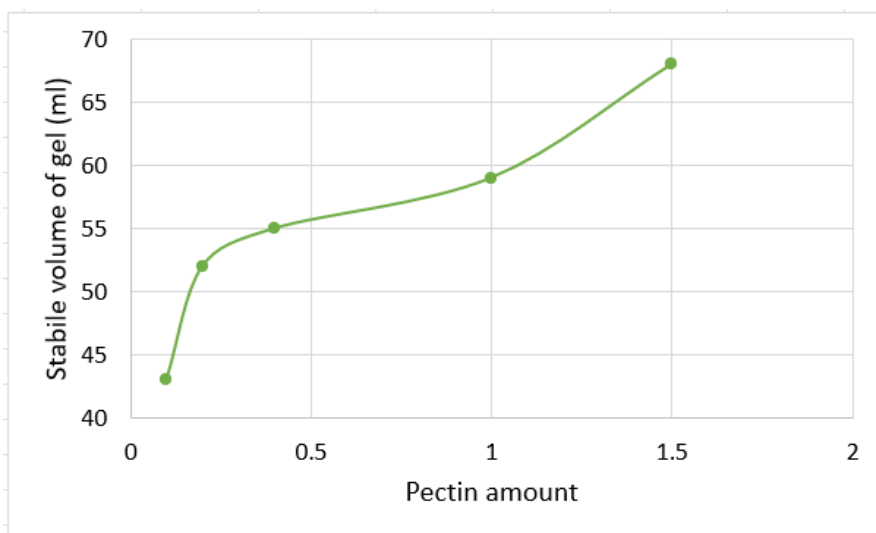
3-3-2 دراسة تأثير تركيز المثبت على الجملة:

لدراسة تأثير تركيز مثبت البكتين تم تحضير مزيج من الهيدروكسيدات السابقة بنسبة مولية (1:1) (هيدروكسيد الزركونيوم: هيدروكسيد النيكل) وإضافة كميات مختلفة من المثبت لمعرفة التركيز الأنسب للمثبت، والآن سوف نوضح في الجدول (2) تأثير تراكيز مختلفة من البكتين على استقرار الجملة خلال أربعة أيام.

الجدول (2) تأثير تراكيز مختلفة من البكتين على استقرارية الجملة خلال أربعة أيام

كمية المثبت (gr)	0.005	0.01	0.02	0.05	0.075
تركيز المثبت (g.l ⁻¹)	0.1	0.2	0.4	1	1.5
حجم الاستقرار (ml)	43	52	55	59	68

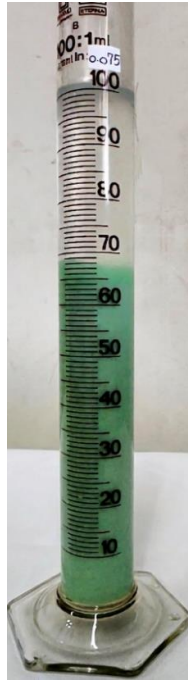
وتم تمثيل النتائج وفقاً للرسم البياني الآتي:



الشكل (7) العلاقة بين حجم الاستقرار و تركيز المثبت المستخدم

- من المنحني البياني نلاحظ أنه بزيادة تركيز المثبت تزداد استقرارية المزيج. أي هناك تناسب طردي بين استقرارية المزيج وتركيز المثبت، وبالتالي نحصل على حالة توازن بين المثبت والجملة المدروسة. لذلك تم اختيار التركيز (1.5 g.l⁻¹) كأفضل تركيز لمثبت البكتين.

ويعزى ذلك إلى وجود زمر هيدروكسيلية قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع هيدروكسيدات المعادن وبالتالي تقوم بربط هذه الهيدروكسيدات مع بعضها البعض مما يمنع ترسب الهيدروكسيدات، وبالتالي تعطي استقرار عالي للجملة.



الشكل (8) صورة توضح حجم استقرار المزيج خلال أربعة أيام باستخدام التركيز (1.5 g.l⁻¹) من

مثبت البكتين

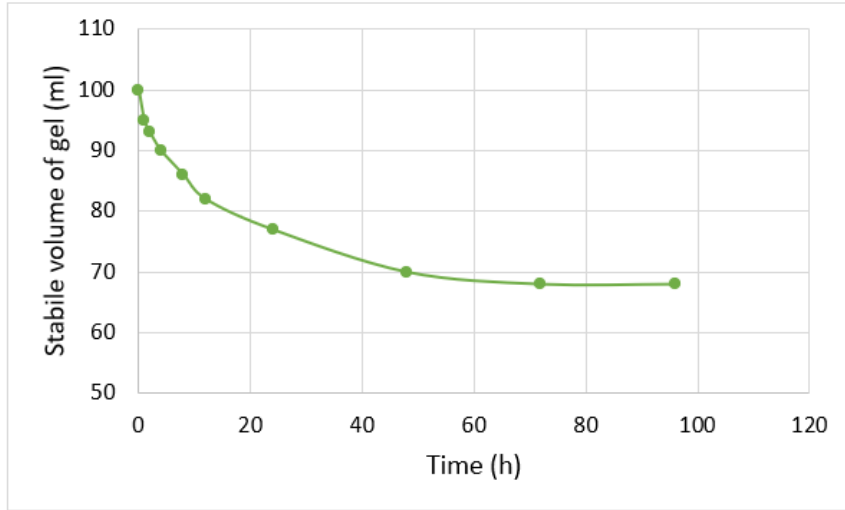
3-3-3 دراسة تأثير الزمن على الاستقرار:

تم تحضير محاليل للمركبات المدروسة بالنسب المولية المثلث المذكورة سابقاً باستخدام التركيز (1.5 g.l^{-1}) وتم مراقبة استقرارية المزيج لمدة أربعة أيام والجدول (3) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها، وفيه نلاحظ انخفاض استقرار الجملة بمرور الزمن حتى نحصل على مرحلة الثبات ويعود سبب انخفاض استقرار الجملة بزيادة الزمن نتيجة تأثير الجاذبية التي تؤدي لانضغاط الجل المتشكل وتجمعه في الأسفل. وبعد (72h) نلاحظ ثبات حجم الجل وثبات استقرار الجملة. والجدول (3) يوضح تأثير الزمن على استقرارية الجملة.

الجدول (3) تأثير الزمن على استقرارية الجملة

الزمن (h)	1	2	4	8	12	24	48	72	96
حجم الاستقرار (ml)	95	93	90	86	82	77	70	68	68

وتم تمثيل النتائج وفقاً للرسم البياني الآتي:



الشكل (9) العلاقة بين حجم الاستقرار و الزمن

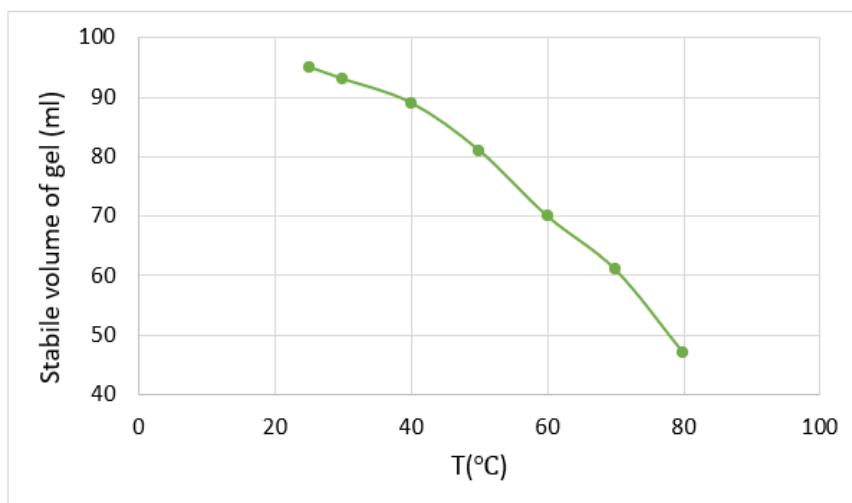
3-3-4 دراسة تأثير درجة الحرارة على الاستقرار:

تم تحضير الجملة وفق النسب المولية المذكورة سابقاً وبنفس الطريقة وتم التحريك حتى التجانس ومن ثم وضع السلندر ضمن حمام مائي عند الدرجة (25 °C) والتي كانت درجة حرارة المخبر. أعيدت التجربة عند درجات حرارة مختلفة للحمام المائي، وذلك لبيان تأثير درجة الحرارة على استقرارية الجملة، والجدول التالي يبين النتائج التي تم الحصول عليها:

الجدول (4) تأثير درجة الحرارة على استقرارية الجملة

درجة الحرارة (°C)	80 °C	70 °C	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C	25 °C
حجم الاستقرار (ml)	48	61	70	81	89	93	95

وتم تمثيل النتائج وفقاً للرسم البياني الآتي:



الشكل (10) العلاقة بين حجم الاستقرار و درجة الحرارة

- نلاحظ من الخط البياني تناقص قليل في الاستقرارية عند رفع درجة الحرارة من (25°C) حتى (40°C) وتناقص حاد عند رفع درجة الحرارة من (40°C) إلى (80°C) ويعزى ذلك إلى الظواهر الفيزيائية المؤثرة على الاستقرارية الجمل الغروية حيث أنه بارتفاع درجة الحرارة تزداد الحركة الحرارية (البراونية) للجسيمات المستقرة فتزداد نسبة تصادمها مع بعضها فتلتحم وتتكتل مع بعضها ويزداد وزنها وبالتالي تبدأ بالترسب وتفقد الجملة استقراريتها، وكلما زادت درجة الحرارة قل استقرار الجملة.



(25°C)



(40°C)



(80°C)

الشكل(11) صور توضح تناقص في حجم استقرار المزيج خلال ارتفاع درجات الحرارة

- بعد تحديد الشروط المثلى لتحضير واستقرار الجل يتم فصله وتجفيفه عند درجة حرارة (105°C) لمدة أربع ساعات وحفظه بعيداً عن الرطوبة. وأخيراً بعد الانتهاء من عملية التجفيف يتم طحنه جيداً ثم يتم ترميد الراسب عند درجات حرارة مختلفة ليتم بعد ذلك دراسة احتمالية تشكل ($NiZrO_3$).

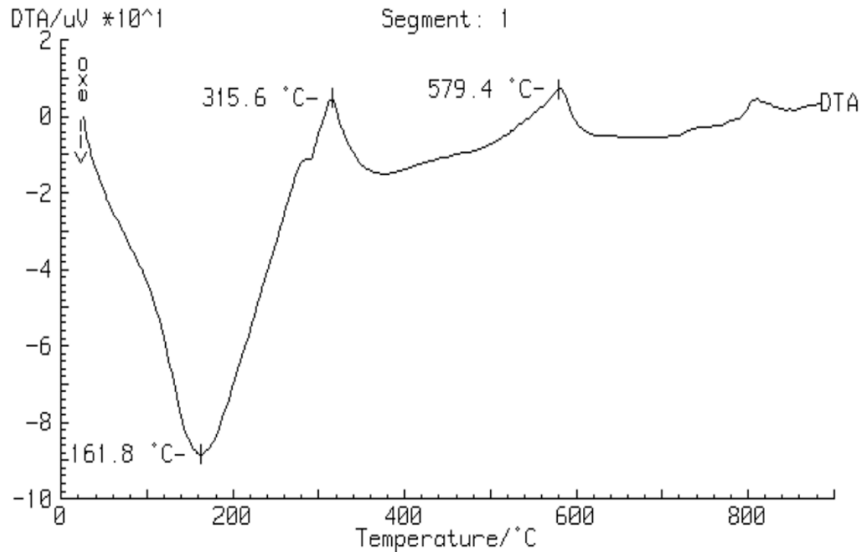
بعد ذلك تم توصيف العينات المحضرة باستخدام تقنيات DTA, XRD, IR.

1- النتائج والمناقشة:

1-4 دراسة السلوك الحراري باستخدام تقنية (DTA) :

- عندما يتم تسخين المركب فإنه يخضع لتفاعلات كيميائية وتغيرات فيزيائية ينطوي عليها امتصاص أو نشر للحرارة لذلك كان من الضروري قبل البدء بتسخين العينة المحضرة القيام بدراسة السلوك الحراري لها باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي حيث تعطي هذه الدراسة فكرة عن التغيرات الحرارية للمركب أثناء ترميده.

- يبين المنحني المبين بالشكل (12) السلوك الحراري للمركب حيث تم المسح ضمن مجال لدرجات الحرارة (0-800 °C). يظهر المنحني أول قمة عند (161°C) وهي ماصة للحرارة تعود لخسارة الماء الفيزيائي، أما القمة (280°C) وهي ماصة للحرارة تعود لتشكيل Ni_4 . القمة الناشئة عند الدرجة (315°C) تعود لاحتراق المثبت وتشكل أكسيد النيكل NiO . أما القمة الناشئة عند الدرجة (579°C) تعود لتشكيل أكسيد الزركونيوم ZrO_2 . و القمة الناشئة عند الدرجة (820°C) تعود إلى اكتمال تشكل الجلمة $NiZrO_3$.



الشكل (12) مخطط التحليل الحراري التفاضلي لمركب زركونات النيكل المحضر بطريقة Sol-gel

- الجدول التالي يوضح تفسير امتصاصات منحنى الـ (DTA) لجملة زركونات النيكل قبل التسخين.

الجدول (5) تفسير امتصاصات منحنى ال (DTA) لجملة زركونات النيكل قبل الترميد

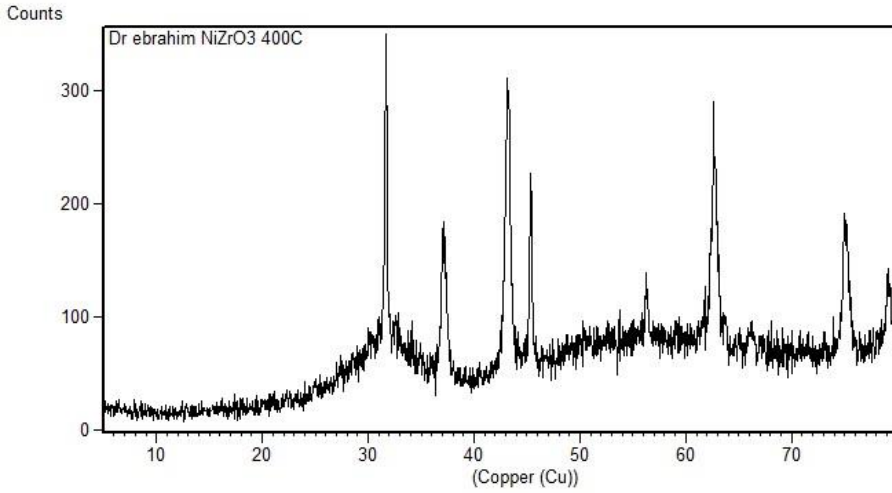
Explanation	Shape	Peak
فقدان ماء الرطوبة	endo	161.8
تشكل Ni4	endo	280
احتراق بقايا المثبت وتشكل أكسيد النيكل NiO	exo	315.6
تشكل ZrO ₂	exo	579.4
تشكل الجملة NiZrO ₃	exo	820

2-4 دراسة منحنيات (XRD) للعينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة :

1-2-4 العينات المحضرة عند درجة الحرارة (400°C):

يبين الشكل التالي مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات التي تم تسخينها عند درجة

حرارة (400°C):



الشكل (13) مخطط (XRD) لمركب زركونات النيكل المحضر عند الدرجة (400°C)

نلاحظ من الشكل السابق وجود قمم تعود لأكسيد النيكل وقمة تعود لأكسيد الزركونيوم وقمم أخرى تعود لمعدن النيكل. وفق البطاقات المرجعية التالية:

(NiO: 96-101-0094)

(ZrO₂: 96-152-5708)

.(Ni₄: 96-153-4893)

يبين الجدول (6) القيم الظاهرة في المخطط إضافة لشداتها وقرائن ميلر الموافقة لها.

الجدول (6) قيم زوايا الانعراج وقرائن ميلر والمركب الذي تنتمي إليه في العينات المحضرة عند

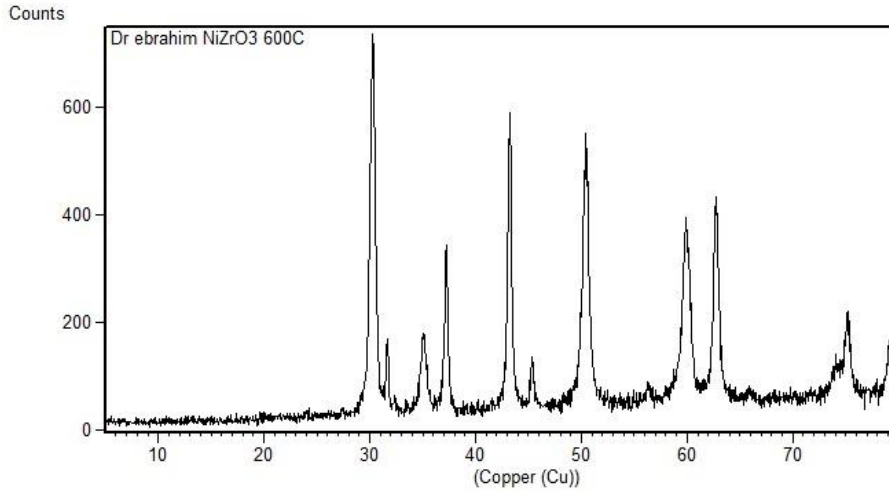
الدرجة (400°C)

Compound	Pos. [°2Th]	Height	d- spacing [Å]	Rel. Int. [%]	hkl
ZrO ₂	31.67	357	2.8231	100.00	111
NiO	37.1	182	2.4215	50.98	111
NiO	43.24	315	2.0909	88.24	020
Ni ₄	45.37	226	1.9974	63.31	111
Ni ₄	56.28	138	1.6333	38.66	020
NiO	62.68	293	1.4810	82.07	022
NiO	75.06	188	1.2645	52.66	131
NiO	79.16	141	1.2089	39.50	222

2-2-4 العينات المحضرة عند درجة الحرارة (600°C):

يبين الشكل التالي مخطط انعراج الأشعة السينية للعينة التي تم تسخينها عند درجة

حرارة (600°C):



الشكل (14) مخطط (XRD) لمركب زركونات النيكل المحضر عند الدرجة (600°C)

نلاحظ من الشكل السابق قمم تعود لأكسيد النيكل وقمم أخرى تعود لأكسيد الزركونيوم وفق البطاقات المرجعية التالية:

(NiO: 96-101-0094)

(ZrO₂: 96-210-1235)

يبين الجدول (7) القيم الظاهرة في المخطط إضافة لشداتها وقرائن ميلر الموافقة لها

الجدول (7) قيم زوايا الانعراج وقرائن ميلر والمركب الذي تنتمي إليه في العينات المحضرة عند

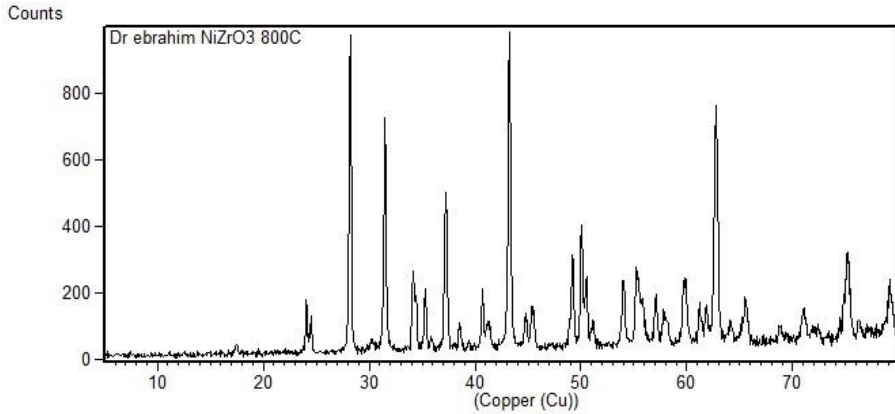
الدرجة (600°C)

Compound	Pos. [°2Th]	Height	d- spacing [Å]	Rel. Int. [%]	hkl
ZrO ₂	30.31	747	2.9468	100	111
ZrO ₂	31.63	167	2.8267	22.36	111
ZrO ₂	35.09	177	2.5553	23.69	020
NiO	37.23	344	2.4132	46.05	111
NiO	43.23	589	2.0912	78.85	020
Ni ₄	45.36	132	1.9979	17.67	111
ZrO ₂	50.47	554	1.8069	74.16	022
ZrO ₂	59.84	398	1.5444	53.28	131
NiO	62.7	434	1.4806	58.10	022
ZrO ₂	73.97	139	1.2804	18.61	040
NiO	75.22	214	1.2622	28.65	131
NiO	79.13	163	1.2093	21.82	222

4-2-3 العينات المحضرة عند درجة الحرارة (800°C):

يبين الشكل التالي مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات التي تم تسخينها عند درجة

حرارة (800°C):



الشكل (15) مخطط (XRD) لمركب زركونات النيكل المحضر عند الدرجة (800°C)

نلاحظ من الشكل السابق وعند رفع درجة حرارة التسخين إلى الدرجة (800°C) ظهور قمم تعود لمركب أكسيد الزركونيوم وقمم تعود لأكسيد النيكل إضافة لبدء ظهور قمم جديدة تعود للمركب المطلوب (NiZrO₃) ، وذلك وفق البطاقات المرجعية التالية:

(ZrO₂: 96-152-8985)

(NiO: 96-101-0382)

(NiZrO₃: 00-081-1314)

يبين الجدول (8) القيم الظاهرة في المخطط إضافة لشداتها وقرائن ميلر الموافقة لها.

الجدول (8) قيم زوايا الانعراج وقرائن ميلر والمركب الذي تنتمي إليه في العينات المحضرة عند

الدرجة (800°C)

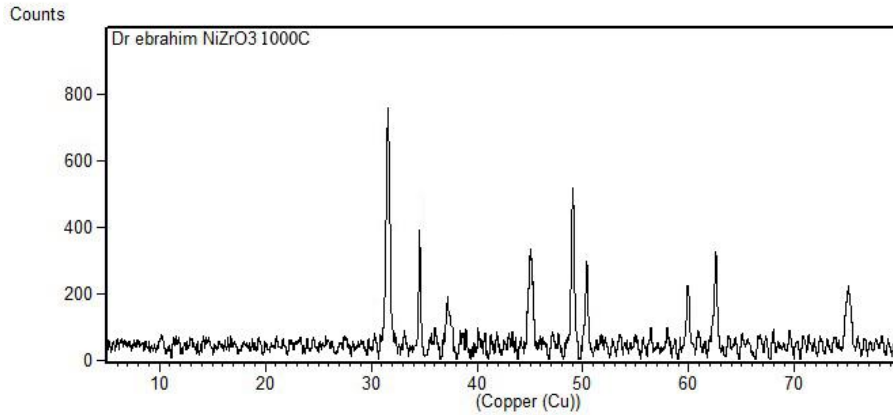
Compound	Pos. [°2Th]	Height	d- spacing [Å]	Rel. Int. [%]	hkl
ZrO ₂	24.23	185	3.6707	18.48	011
ZrO ₂	28.2	984	3.1621	98.30	-111
NiZrO ₃	31.48	730	2.8398	72.93	-
NiZrO ₃	34.14	263	2.6245	26.27	-
ZrO ₂	35.28	207	2.5422	20.68	200
ZrO ₂	37.23	505	2.4132	50.45	021
NiZrO ₃	38.59	97	2.3314	9.69	-
ZrO ₂	41.26	204	2.1864	20.38	102
NiO	43.24	1001	2.0909	100	020
ZrO ₂	44.68	132	2.0265	13.19	112
NiZrO ₃	45.4	150	1.9961	14.99	-
NiZrO ₃	49.23	310	1.8494	30.97	-
ZrO ₂	50.18	401	1.8167	40.06	220
ZrO ₂	54.02	235	1.6963	23.48	202
ZrO ₂	55.27	279	1.6608	27.87	013

دراسة الظروف المثلى لاستقرار (NiZrO₃) المحضر بطريقة Sol-gel

ZrO ₂	57.05	185	1.5941	18.48	-311
ZrO ₂	57.79	141	1.5941	14.09	-131
NiZrO ₃	59.79	238	1.5455	23.78	-
ZrO ₂	61.2	169	1.5133	16.88	-213
NiZrO ₃	62.74	774	1.4797	77.32	-
ZrO ₂	65.61	176	1.4218	17.58	222
ZrO ₂	71.03	147	1.3260	14.69	-104
NiZrO ₃	75.21	323	1.2623	32.27	-
NiO	79.16	226	1.2089	22.58	222

4-2-4 العينات المحضرة عند درجة الحرارة (1000°C):

أما برفع درجة حرارة تسخين العينات إلى الدرجة (1000°C) يظهر لدينا المخطط الآتي:



الشكل (16) مخطط (XRD) لمركب زركونات النيكل المحضر عند الدرجة (1000°C)

يلاحظ من المخطط اختفاء كامل للقمم العائدة للأكاسيد الأولية و زيادة شدة القمم العائدة لمركب زركونات النيكل، وهذا يدل على أن عملية تشكيل المركب قد اكتملت.

تم ذلك بالمقارنة مع البطاقة المرجعية ذات الرقم (00-081-1314) العائدة للمركب المطلوب.[16]

يبين الجدول(9) القمم الظاهرة في المخطط إضافة لشداتها وقرائن ميلر الموافقة لها.

الجدول(9) قيم زوايا الانعراج وقرائن ميلر والمركب الذي تنتمي إليه في العينات المحضرة عند

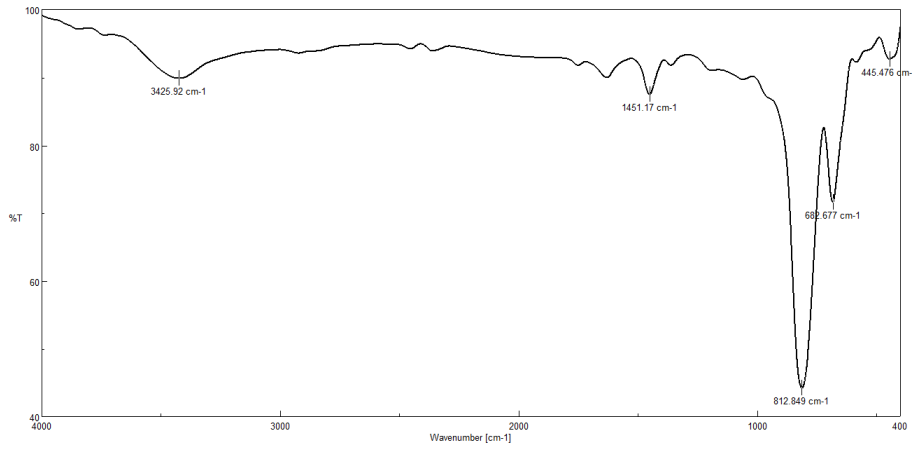
الدرجة (1000°C)

Compound	Pos. [°2Th]	Height	d- spacing [Å]	Rel. Int. [%]	hkl
NiZrO3	31.51	781	2.8372	100	–
NiZrO3	35.43	393	2.5317	50.32	–
NiZrO3	38.18	189	2.3552	24.20	–
NiZrO3	44.93	346	2.0159	44.30	–
NiZrO3	48.97	537	1.8586	68.76	–
NiZrO3	50.38	298	1.8099	38.16	–
NiZrO3	59.87	219	1.5436	28.04	–
NiZrO3	62.48	324	1.4853	41.49	–
NiZrO3	75.18	211	1.2627	27.02	–

- نستنتج من مخططات (XRD) أن بداية تشكل المركب كانت عند الدرجة (800°C)، ويكتمل التشكل عند الدرجة (1000°C) حيث يظهر المركب بصورة نقية.

3-4 دراسة مطيافية (IR) لمركب (NiZrO₃) :

تم تسجيل طيف (IR) للجملة المحضرة والمرمدة عند درجة الحرارة (1000°C) والتي تظهر بشكل نقي وفق مخططات (XRD) ويبين الشكل التالي الطيف الناتج:



الشكل (17) طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب زركونات النيكل المحضر عند الدرجة (1000°C)

وبين الجدول التالي عصابات الامتصاص في الطيف والأعداد الموجية الموافقة لكل منها:

الجدول (10) عصابات الامتصاص في طيف (IR) لمركب زركونات النيكل

عصابة الامتصاص	نمط الإهتزاز	العدد الموجي cm^{-1}
1	امتطاط الرابطة O-H	3425.92
2	امتطاط الرابطة Zr-OH	1451.17
3	امتطاط الرابطة Zr-O-Zr	812.849
4	امتطاط الرابطة O-Zr-O	682.677
5	امتطاط الرابطة Zr-O-Ni	445.476

2- الخلاصة والتوصيات:

- 1- تم في هذا البحث تحضير مركب زركونات النيكل بطريقة Sol-gel انطلاقاً من أملاح نترات النيكل و كلوريد الزركونيوم.
- 2- تم استقرار الجل المتشكل بوجود عوامل تثبيت مختلفة، كما درس تأثير كل من تركيز المثبت، الزمن و درجة الحرارة على استقرار الجل وحددت الشروط المثلى لذلك.
- 3- درس تأثير درجة حرارة الترميد على السلوك الحراري للمركب المطلوب وحددت درجة بدء تشكل المركب.
- 4- تم إثبات هوية الجلمة بالاعتماد على مخططات (XRD) للعينات ومقارنتها مع البطاقات المرجعية المذكورة في المراجع المعتمدة، كما أكدت مطيافية (IR) نتائج (XRD) .
- 5- نوصي بدراسة تحضير مركبات الزركونات للعديد من المعادن نظراً للتطبيقات الهامة لها.

-
- [1] Danjumma SG, Abubakar Y, Suleiman S. Nickel oxide (NiO) devices and applications: a review. Int. J. Eng. Res. Technol. 2019;8(10.17577).
- [2] Lines ME, Glass AM. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford university press; 2001.
- [3] Baruah S, Dutta J. Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis. Science and technology of advanced materials. 2011 Feb 1.
- [4] Purushothaman KK, Muralidharan G. Nanostructured NiO based all solid state electrochromic device. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2008 May;46(2):190-4.
- [5] Song X, Gao L. Facile synthesis and hierarchical assembly of hollow nickel oxide architectures bearing enhanced photocatalytic properties. The Journal of Physical Chemistry C. 2008 Oct 2;112(39):15299-305.
- [6] Messina P, Luciano B, Placente D. Tomorrow's healthcare by nano-sized approaches: a bold future for medicine. CRC Press; 2020 May 19.
- [7] Liu Q, Dong X, Mo X, Lin W. Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO₂ catalyst. Journal of natural gas chemistry. 2008 Sep 1;17(3):268-72.
- [8] Gao J, Hou Z, Liu X, Zeng Y, Luo M, Zheng X. Methane autothermal reforming with CO₂ and O₂ to synthesis gas at the boundary between Ni and ZrO₂. International journal of hydrogen energy. 2009 May 1;34(9):3734-42.
- [9] Kleitz F. Ordered microporous and mesoporous materials. Nanoscale Materials in Chemistry. 2009 Oct 12:243-329.

[10] Voigt P, Haimi E, Lahtinen J, Cheah YW, Mäkelä E, Viinikainen T, Puurunen RL. Nickel supported on mesoporous zirconium oxide by atomic layer deposition: initial fixed-bed reactor study. Topics in Catalysis. 2019 Aug 15;62(7):611-20.

[11] Paknahad P, Askari M, Ghorbanzadeh M. Characterization of nanocrystalline CuCo₂O₄ spinel prepared by sol-gel technique applicable to the SOFC interconnect coating. Applied Physics A. 2015 May;119(2):727-34.

[12] Green MA, Ho-Baillie A, Snaith HJ. The emergence of perovskite solar cells. Nature photonics. 2014 Jul;8(7):506-14.

[13] Boschini F, Rulmont A, Cloots R, Vertruyen B. Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate BaZrO₃ by precipitation in aqueous basic solution below 100 C. Journal of the European Ceramic Society. 2009 May 1;29(8):1457-62.

[14] Zhu X, Zhou J, Zhu J, Liu Z, Li Y, Al-Kassab T. Structural characterization and optical properties of perovskite ZnZrO₃ nanoparticles. Journal of the American Ceramic Society. 2014 Jun;97(6):1987-92.

[15] Zhang H, Fu X, Niu S, Xin Q. Blue luminescence of nanocrystalline CaZrO₃: Tm phosphors synthesized by a modified Pechini sol-gel method. Journal of luminescence. 2008 Aug 1;128(8):1348-52.

[16] Benitto JJ, Vijaya JJ, Saravanakumar B, Al-Lohedan H, Bellucci S. Microwave engineered NiZrO₃@ GNP as efficient electrode material for energy storage applications. RSC advances. 2024;14(12):8178-87.

